

# 비색판별법을 이용한 콘크리트의 표면염화물량 산정

## A Study for the Calculation of the Surface Chloride on the concrete by using Colorimetric method

이진우\*  
Lee, Jin Woo

이문환\*\*  
Lee, Mun Hwan

서치호\*\*\*  
Seo, Chee Ho

### ABSTRACT

This study is to set a new standard for using of the colorimetric method through grasping the character of the colorimetric method, and measuring the chloride concentration at the place of the change of color. Also, to predict chloride concentration around rebar and time reaching limit chloride concentration through measuring the chloride concentration of concrete surface by the colorimetric method and this study presents the new program of concrete degradation and diagnosis of the durability by salt damage.

First the use of the colorimetric method was examined, second the chloride concentration through slicing concrete submerged in artificial seawater for 6 months was measured. And the chloride concentration at the place of the change of color was calculated by using colorimetric method. Finally, the chloride concentration of the concrete surface was calculated.

### 1. 서론

최근 건축물의 요구성능에 대한 관심이 점차 높아지고 있으며, 이에 따라 건축물의 성능평가를 통하여 사용연한을 예측하고 건축물의 수명을 연장시키거나, 새롭게 재구성하려는 노력이 계속되고 있다.

철근콘크리트 구조물의 경우 이산화탄소나 염화물 이온 등과 같은 유해이온의 침투는 이로 인한 반응생성물 및 철근부식을 유발하며 철근콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키는 가장 큰 요인이다. 특히, 염화물 이온은 콘크리트 중에 침투하여 철근표면에 형성되는 부동태 피막을 파괴하고 부식을 촉진시키며 부식 생성물인 녹은 2.5배 이상의 체적증가와 이로 인한 팽창압이 콘크리트의 균열을 발생시키며, 이는 다시 염화물 이온의 침투를 가속화시켜 구조물의 내구성을 현저하게 저하시킨다.

따라서, 철근콘크리트 구조물의 수명관리 측면에서 염화물에 의한 성능저하도의 측정과 내구연한의 예측은 더욱 중요시되고 있고, 이에 그 측정 방법 또한 매우 중요한 문제가 되고 있다.

본 연구는 콘크리트 내부의 염화물 침투 정도를 실용적인 측정기법인 비색판별법에 의해 검토하기 위한 것으로, 소정의 시약과 염화물의 반응성 여부는 물론 염화물 침투깊이 및 침투 염화물의 농도 등을 규명하고자 하였다. 또한, 염화물량의 분석 평가법간의 관계를 명확히 하여 실용적인 평가법의 제안과 기술적 응용기법을 제시하고, 이를 통하여 콘크리트의 표면염화물량을 산정하며, 나아가 철근위치의 염화물량을 예측하여 철근의 건전도를 평가하는 기초적 자료를 제시하고자 한다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 개요

콘크리트 내부의 염화물량 측정방법으로 비색판별법의 적용가능성과 측정방법 상의 기술적 기준을 제시하기 위하여, 지시약인 플로레센나트륨(Fluorescein Natrium,  $C_{20}H_{10}O_5Na_2$ ) 및 크롬산칼륨( $K_2CrO_4$ )과 검시약인 질산은( $AgNO_3$ ) 용액이 염화물( $Cl^-$ )과 어떠한 반응관계를 이루는가에 대하여 화학 반응수

\* 정회원, 건국대학교 건축공학과, 석사과정

\*\* 정회원, 한국건설기술연구원 선임연구원

\*\*\* 정회원, 건국대학교 건축공학과 교수

준과 용액의 농도에 따른 염화물의 반응정도를 검토하고, 각각의 콘크리트 특성에 따른 염화물량 측정  
을 실시하여 그 적용 가능성을 모색하였다.

또한, 콘크리트 내부의 염화물량을 깊이별로 정량분석하고 그 profile을 curve-fitting하여 변색위치  
의 염화물 농도를 규명하는 한편, 실험결과와 정도평가와 재현성 검토를 위해 Tang & Nilsson이 제  
안한 방법에 의해 염화물 확산계수를 측정하고 이를 이론값으로 비교하였으며, 실험에 의해 구해진 콘  
크리트의 염화물 확산계수를 고유값으로 하여 공용 구조물의 염화물에 의한 열화(철근부식도) 평가시  
요구되는 표면염화물량 규명에 이용하고자 하였다.

## 2.2 사용시약

### (1) 검시약

검시용액은 질산은(AgNO<sub>3</sub>) 특급 시약을 110~150℃로 유지된 오븐 안에서 약 1시간 건조하고, 데  
시케이터에서 식힌 후 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40N 농도의 질산은 용액을 제조하여 이  
용하였다.

### (2) 지시약

#### ① 5% 크롬산칼륨(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) 용액

크롬산칼륨 시약 5g을 메스 플라스크(100ml)에 넣어 소량의 증류수로 용해한 다음, 100ml로 희석한  
후 시약 보존용 병에 보존하여 이용하였다.

#### ② 1% 플로레센나트륨(Fluorescein Natrium, C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>) 용액

95% 에틸알코올 수용액에 1mg/ml의 플로레센나트륨을 함유한 용액과 증류수에 1mg/ml의 플로레센  
나트륨을 함유한 용액을 이용하였다.

## 2.3 콘크리트 시편의 제작 및 배합

콘크리트 실험체는 S사의 레미콘 배합으로 설계강도 180, 210, 240, 270kgf/cm<sup>2</sup>의 수준을 샘플링하  
여 Ø10×20cm의 형상으로 제작하였으며, 배합비율은 표 1과 같다.

표 1 콘크리트 배합비

설계기준 강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	굵은골재 최대치수 (mm)	슬럼프 범위 (cm)	공기량 범위 (%)	단위수량 (kg/m <sup>3</sup> )	단위 시멘트량 (kg/m <sup>3</sup> )	물시멘트비 (%)	잔골재율 (%)	잔골재량 (kg/m <sup>3</sup> )	굵은 골재량 (kg/m <sup>3</sup> )
180	25	15±2.5	4.5±1.5	179	315	56.83	46.66	823	974
210	25	15±2.5	4.5±1.5	178	334	53.29	46.10	807	977
240	25	15±2.5	4.5±1.5	176	368	47.83	45.24	781	979
270	25	15±2.5	4.5±1.5	176	388	45.36	44.79	767	979

## 2.4 실험방법

### (1) 비색판별법의 기본특성 실험

이용 가능한 검시약과 지시약의 종류 및 이들의 농도에 따른 측정결과를 비교·검토하였다.

#### ① 지시약 사용방법 규명

플로레센나트륨 용액과 크롬산칼륨 용액은 증류수를 용매로 하여 사용하고, 플로레센나트륨 용액의  
경우는 증류수 이외에 측정대상 콘크리트 표면의 염분이 지시약 분무에 의해 확산되는 것을 줄이기  
위하여 95% 에틸알코올을 용매로 이용하여 상호 결과를 비교·검토하였다.

#### ② 검시약 사용방법 규명

질산은 용액의 농도가 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40N인 검시약을 사전염화물이 무혼입,  
0.5, 1.0, 1.5wt% 함유된 콘크리트 실험체 표면에 분무하여 반응결과를 비교하였다.

### (2) 표면염화물 농도의 실측

변색위치의 염화물 농도를 표면염화물 농도에 의해 역으로 산출하기 위해 28일 설계압축강도가  
180, 210, 240, 270kgf/cm<sup>2</sup>인 콘크리트 실험체를 제작하고 인공해수(Lyman & Fleming의 제조방법)에  
6개월 동안 침지시켜 표면부근(1~2mm)에서 표면염화물 농도를 측정하였다.

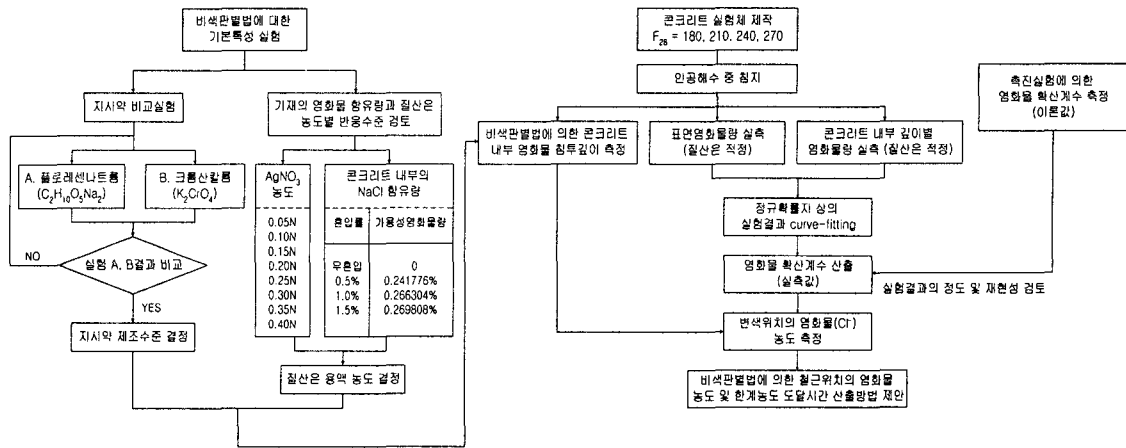


그림 1 연구 흐름도

### (3) 변색위치 측정

앞서 수행된 기본특성 실험결과를 바탕으로 정형화된 방법에 의해 6개월간 자연폭로된 실험체와 촉진실험에 이용된 실험체의 염화물 침투깊이를 측정하였다.

### (4) 콘크리트 내부의 염화물 농도 측정

실험체를 1cm 간격으로 슬라이스하여 콘크리트 내부의 깊이별 염화물 농도를 질산은 적정법(KS F 2515)으로 정량분석하고, 그 profile을 정규분포지에 플롯하여 염화물 확산계수를 산출하였으며, 이를 다시 curve-fitting하여 변색위치의 염화물 농도를 규명하였다.

한편, Tang & Nilsson의 모델을 이용하여 콘크리트 실험체의 염화물 확산계수를 측정하고, 콘크리트 내부의 염화물 농도변화의 이론값으로 취급하였다. 이 모델은 염화물 이온 농도 profile로부터 농도의 기울기가 변하는 점  $x_f$ 와 수치해석을 사용하여 구한 점  $x_d$ 의 상관관계로부터 확산계수를 계산하는 것으로 계산식은 다음과 같다.

$$x_f = x_d - 1.601x_d^{0.589} \quad (1)$$

$$D = 1.189 \times 10^{-11} \left( \frac{x_d - 1.061x_d^{0.589}}{t} \right) \quad (2)$$

### 2.5 비색분별법의 응용

비색분별법을 이용하여 표면염화물 농도를 규명하는 것이 가능한 경우, 다음과 같은 Fick의 확산방정식을 이용하여 철근위치의 염화물 농도 및 한계농도 도달시간을 산출할 수 있다.

$$C = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (3)$$

여기서,  $C$  : 시간  $t$ , 거리  $x$ 일 때 염화물 농도

$C_0$  : 표면염화물 농도

$t$  : 용액(해수) 침지시간

$D$  : 확산계수

$\operatorname{erf}$  : 오차함수

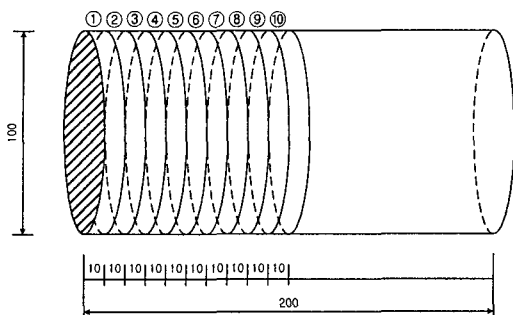


그림 2 염화물량을 측정할 시료의 위치 (실험체 측면에 예폭시 코팅, 단위 : mm)

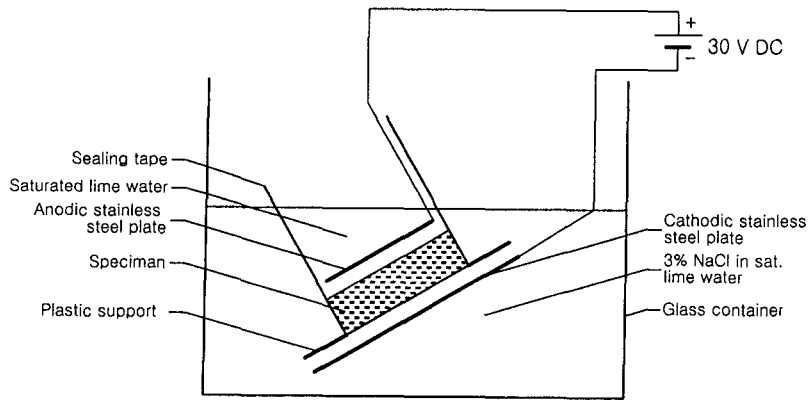


그림 3 Tang & Nilsson의 염화물 확산계수 측정모델

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1 비색판별법의 기본특성

(1) 지시약으로서 크롬산칼륨 용액은 질산은 적정법에 이용하기는 적합하나 비색판별법에 적용하기에는 반응도가 뚜렷하지 않았으며, 검시약만을 사용한 경우도 플로레센나트륨 용액을 사용한 경우에 비하여 그 효과가 적은 것으로 관찰되었다. 또한, 플로레센나트륨의 용매로서 95%의 에틸알코올을 이용하였을 경우, 용매의 증발이 빨라 측정표면의 염화물 확산을 방지하는 효과가 기대될 수는 있으나 염화물(Cl<sup>-</sup>)과의 1차적인 반응이 곤란하여 변색위치의 확인이 어려웠다. 따라서 변색위치 판별시 지시약의 제조는 증류수를 사용하는 것이 효과적이라 판단된다.

(2) 질산은 용액의 농도를 달리하여 측정한 결과, 콘크리트에 사전염화물 혼입량을 변화시킨 경우 반응색상(백색)의 명도가 뚜렷이 관찰되었다. 그러나 콘크리트 외부에서 염화물이 침투한 경우는 질산은 용액 농도의 변화에 따라 변색부와 비변색부의 대비가 다를뿐 변색위치의 차이는 나타나지 않았다. 이는 지시약과 검시약이 분무된 상태에서 실험체가 충분히 흡수됨에 따라 반응을 일으킨 용액이 한계농도부위까지 회색되면서 변색농도의 등차가 사라지는 것으로 추정된다. 한편, 0.1~0.3N 농도의 질산은 용액을 이용하였을 때 변색위치의 표시가 뚜렷이 나타났으며, 0.05N 농도의 경우 명도가 높고, 0.4N 농도의 경우 명도가 낮아 변색위치의 판별이 다소 어려웠다.

#### 3.2 표면부의 염화물 농도

6개월간 인공해수 중에 침지시킨 실험체의 표면염화물 농도 실측결과는 표 2와 같다.

#### 3.3 콘크리트 내부의 염화물 농도 및 확산계수

오차함수  $erf(u)$ 와 정규분포함수  $F(u)$  간에는 식 (4)의 관계가 있으므로 식 (3)은 식 (5)와 같이 변환된다.

$$erf(u) = 2F(\sqrt{2}u) - 1 \quad (4)$$

$$C/C_0 = 1 - F(x/\sqrt{2Dt}) \quad (5)$$

즉, 정규확률지상에  $C/C_0$ 를 도해하여 얻게되는 구배  $1/\sqrt{2Dt}$ 에서 확산계수  $D$ 를 구할 수 있다.

그림 4는 실측된 콘크리트 내부의 염화물 농도분포와 정규확률지를 이용한 염화물 확산계수의 산출결과이다.

표 2 콘크리트 압축강도에 따른 표면염화물 농도 (콘크리트에 대한 중량비)

설계강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	28일 압축강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	표면염화물 농도 (wt%)
180	218	0.4086
210	237	0.4002
240	276	0.3870
270	303	0.3804

\* 인공해수 침지 6개월

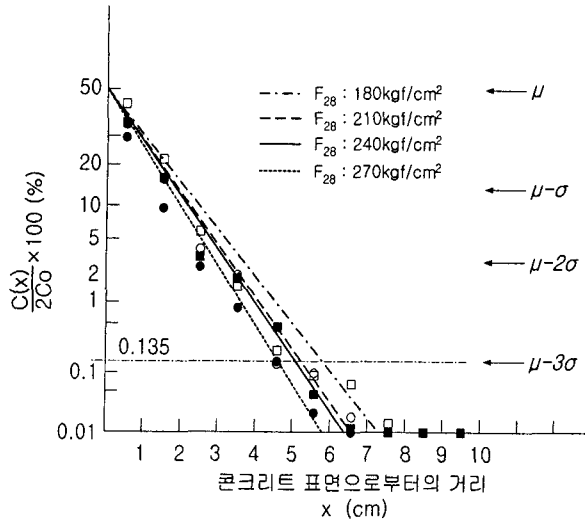


그림 4 정규확률지를 이용한 확산계수 산정

설계강도 180 kgf/cm <sup>2</sup>	깊이(cm)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
	염분량(wt%)	0.3352	0.1667	0.0475	0.0118	0.0018	0.0006	0.0005
□	$\frac{C}{2C_0} \times 100$	41.018	20.398	5.8125	1.4439	0.2202	0.0734	0.0611
	t=6개월=15,552,000sec, C <sub>0</sub> =0.4086wt%, x <sub>3σ</sub> =5.72cm D = $\left(\frac{x_{3\sigma}}{3}\right)^2 \times \frac{1}{2t} = 1.1696 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$							
설계강도 210 kgf/cm <sup>2</sup>	깊이(cm)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
	염분량(wt%)	0.3015	0.1236	0.0348	0.0145	0.0013	0.0007	0.0002
○	$\frac{C}{2C_0} \times 100$	37.668	15.442	4.3478	1.8115	0.1624	0.0874	0.0249
	t=6개월=15,552,000sec, C <sub>0</sub> =0.4002wt%, x <sub>3σ</sub> =5.29cm D = $\left(\frac{x_{3\sigma}}{3}\right)^2 \times \frac{1}{2t} = 0.9984 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$							
설계강도 240 kgf/cm <sup>2</sup>	깊이(cm)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
	염분량(wt%)	0.2931	0.1206	0.0284	0.0135	0.0035	0.0003	0.0001
■	$\frac{C}{2C_0} \times 100$	37.868	15.581	3.6692	1.7441	0.4522	0.0387	0.0129
	t=6개월=15,552,000sec, C <sub>0</sub> =0.3870wt%, x <sub>3σ</sub> =5.16cm D = $\left(\frac{x_{3\sigma}}{3}\right)^2 \times \frac{1}{2t} = 0.9497 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$							
설계강도 270 kgf/cm <sup>2</sup>	깊이(cm)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
	염분량(wt%)	0.2572	0.0743	0.0241	0.0054	0.0013	0.0002	0
●	$\frac{C}{2C_0} \times 100$	33.806	9.7660	3.1677	0.7097	0.1708	0.0262	0
	t=6개월=15,552,000sec, C <sub>0</sub> =0.3804wt%, x <sub>3σ</sub> =4.65cm D = $\left(\frac{x_{3\sigma}}{3}\right)^2 \times \frac{1}{2t} = 0.9497 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$							

### 3.4 변색위치의 염화물 농도

실험체를 슬라이스하여 염화물 농도를 측정하고 정규확률지로 확산계수를 산출하여 curve-fitting한 실측농도 곡선과 Tang & Nilsson의 모델을 이용하여 계산한 이론농도 곡선을 비교하면 그림 5와 같다. curve-fitting한 염화물 농도 곡선을 이용하여 변색위치의 염화물 농도를 산출한 것은 표 3과 같다.

표 3 변색위치의 염화물 농도

설계강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	변색위치 (cm)	염화물 농도* (wt%)
180	0.842	0.269
210	0.715	0.274
240	0.663	0.271
270	0.601	0.266

\* 콘크리트에 대한 중량비

### 3.5 비색판별법을 이용한 매립철근의 건전도 평가

염분침투 현상은 확산계수와 표면염화물량이 팩터이며, 확산계수는 콘크리트의 품질에 관계하고, 구조물 부위의 영향이 비교적 적고 안정한 값을 가지는 반면, 표면염화물량은 해수비말 등의 외부환경에 의한 영향이 크기 때문에 부위별로 상당한 오차가 생기게 된다.

이들 2가지 팩터의 성질에 착안하여, 확산계수가 일정하다고 가정하고, 임의의 위치에 대한 콘크리트 내부 염화물 농도의 정확한 측정이 가능하다면 식 (3)을 이용할 수 있다. 따라서 비색판별법을 이용하여 구해진 표면염화물량을 식 (3)에 대입하면 철근위치의 염화물량 및 한계염화물량에 이르는 시간 등 내부상태의 추정과 그 경시변화의 예측이 가능할 것으로 판단된다.

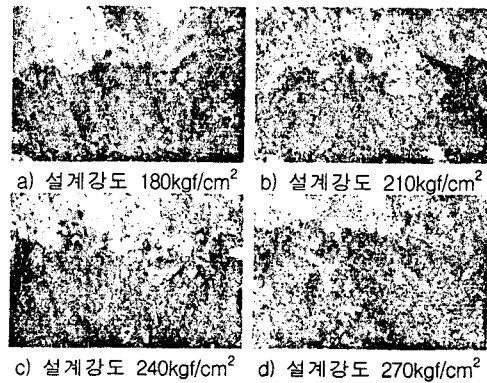


사진 1 비색판별법에 의한 측정

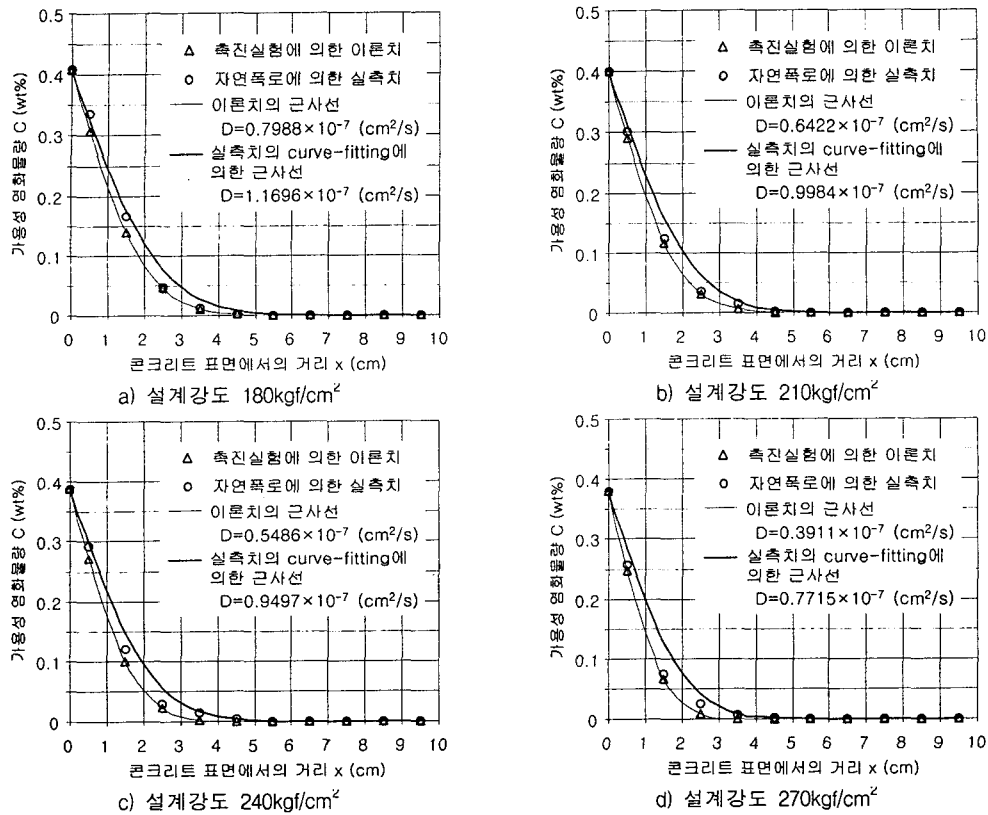


그림 5 콘크리트 내부의 염화물 이온 농도 곡선

#### 4. 결론

비색판별법의 적용가능성을 평가하고, 변색위치의 염화물량을 산정하여 콘크리트 표면염화물 농도를 간편하게 측정하기 위한 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 검시약인 질산은 용액의 농도에 따른 변색위치의 차이는 나타나지 않는 것으로 판명되었다. 비색판별법의 이용을 위한 질산은 용액의 농도는 0.1~0.3N이 효과적인 수준으로 판단되며, 지시약은 증류수를 용매로한 1% 플로레센나트륨 용액의 사용이 적합하다고 판단되었다.

(2) 실측에 의한 염화물 농도 곡선과 이론식에 의한 염화물 농도 곡선은 비슷한 궤적을 나타냈으며, 실측한 염화물 농도 곡선을 이용하여 산정한 변색위치의 염화물 농도는  $0.27 \pm 0.004 \text{ wt\%}$ 로 일정하게 나타났다. 따라서 간이적인 콘크리트 표면염화물 농도의 정량측정방법으로 비색판별법을 사용할 수 있으며, 이를 통해 공용조건에서 변동되는 콘크리트 표면염화물량의 판정수량을 크게 확대할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. 건설교통부, 시설안전기술공단, "콘크리트 내구성 평가절차 및 지침(안)", 1999. 12
2. 小林一輔 外 3人, "コンクリートの組織構造の診断", pp. 109~110, 1993. 9
3. Tang, L., Nilsson, L. O., "A Discussion of the Paper-Calculation of Chloride Diffusivity in Concrete from Migration Experiment in Non-steady state Condition", Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 5, pp. 1133~1137, 1995
4. Tang, L., Nilsson L. O., "Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field", ACI Materials Journal, Vol. 89, No. 1, pp. 49~53, 1992. 1~2